

WATER-DEVELOPING PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP10171111
Publication date: 1998-06-26
Inventor: NAKANO KATSUYA; TOMEBA HIROSHI
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: G03F7/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028;
G03F7/035; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/027;
G03F7/028; G03F7/032; (IPC1-7): G03F7/004;
G03F7/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028;
G03F7/035
- european:
Application number: JP19960333202 19961213
Priority number(s): JP19960333202 19961213

Report a data error here

Abstract of JP10171111

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin-compsn. having good developing property with water and excellent resistance against flexographic ink, printing durability and storage stability for a long time by adding a surfactant and a specified thermoplastic elastomer having resistance against flexographic ink into a photosensitive resin compsn. **SOLUTION:** This compsn. contains (A) a sulfonate group-contg. polyurethane which is synthesized from (a) a diol selected from sulfonate group-contg. polyamide diols and sulfonate group-contg. polyester diols, (b) dihydroxyhydrocarbons having 400 to 4000 number average mol.wt., and (c) diisocyanate, (B) a thermoplastic polymer, (C) a surfactant, (D) an ethylene type unsatd. compd. and (E) a photopolymn. initiator. The weight ratio of the component (B) to the component (A) is 10/100 to 300/100, the weight ratio of the component (C) to the sum of components (A) and (B) is 1/100 to 10/100, and the weight ratio of the component (E) to the sum of (A) and (B) is 0.1/100 to 30/100.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-171111

(43) 公開日 平成10年(1998)6月26日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
G 0 3 F 7/004	5 0 4	G 0 3 F 7/004 5 0 4
	5 0 1	5 0 1
7/00	5 0 2	7/00 5 0 2
7/027	5 1 1	7/027 5 1 1
7/028		7/028

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-333202

(22) 出願日 平成8年(1996)12月13日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 中野 克也

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 留場 啓

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 水現像性感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 水現像が可能で、得られる印刷版の高温多湿な条件での経時後、印刷しても、耐刷性が良好な感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 スルホン酸基含有ポリウレタンを主成分とする感光性樹脂組成物に耐フレキシインキ性を有する熱可塑性エラストマー及び界面活性剤を添加する事で、耐フレキシインキ性、高温多湿条件下の耐久性を向上せしめ、耐刷性が良好でかつ水現像性が良好な感光性樹脂組成物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) スルホン酸基含有ポリアミドジオールとスルホン酸基含有ポリエステルジオールとから成る群から選ばれた少なくとも一種のジオール、

(b) 数平均分子量が400~4,000のジヒドロキシ炭化水素、及び(c) ジイソシアナートから合成されたスルホン酸基含有ポリウレタン、(B) 熱可塑性ポリマー、(C) 界面活性剤、(D) エチレン性不飽和化合物、(E) 光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物であり、上記(A)成分に対する上記(B)成分の重量比が10/100~300/100、上記(A)及び(B)成分の合計量に対する上記(C)成分の重量比が0.1/100~10/100、上記(A)及び(B)成分の合計量に対する上記(D)成分の重量比が5/100~200/100、上記(A)及び(B)成分の合計量に対する上記(E)成分の重量比が0.1/100~30/100の範囲であることを特徴とする印刷版用感光性樹脂組成物。

【請求項2】 界面活性剤(C)がアニオン界面活性剤であることを特徴とする請求項1の印刷版用感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフレキシ印刷版用感光性樹脂組成物に関するものであり、特に高温多湿時の経時後の耐フレキシインキ性が改良された水現像性フレキシ印刷版用感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、感光性樹脂版材に用いられる感光性樹脂組成物のベースポリマーとしては種々のものが知られており、特にポリアミド系ポリマーが良く知られている。このポリアミド系ポリマーとしては、かつてはアルコール可溶性共重合ポリアミドが主に用いられていたが、このものはアルコールを使用するために取り扱い作業性に問題がある上、耐防爆タイプのウオッシュアウト装置を必要とする等の欠点があり、現在では水又は水溶液によるウオッシュアウト可能なタイプが主流となっている。

【0003】このようなタイプのポリアミドとしては、例えばスルホン酸基を有するポリアミド(特開昭48-68302号公報、特開昭48-72250号公報等参照)、塩基性窒素又はアンモニウム塩型窒素を有するポリアミド(特開昭50-7605号公報、特開昭50-78401号公報等参照)、エーテルを有するポリアミド(特開昭48-42049号公報、特開昭49-43565号公報等参照)が提案されている。しかしながら上記ポリアミドより得られる印刷版はフレキシインキ耐性に劣っている。

【0004】また、ゴム版にかわるゴム弾性体として位置づけられる、熱可塑性エラストマーをベースポリマー

としたフレキシ印刷用感光性樹脂版についても種々のものが知られているが、そのうち工業化されているものは塩素系溶剤現像タイプが主体である。このような塩素系溶剤現像タイプは健康障害や環境汚染等の問題があるため、水又は水系現像液で現像可能な感光性エラストマー組成物の研究が行なわれており、これまでいくつかの感光性エラストマー組成物(特公昭59-29849号公報、特公昭58-33884号公報等参照)が提案されている。しかしながら、これらの組成物は耐インキ性等に問題を有しているため、まだ工業化されていないのが実情である。

【0005】他方、水ウオッシュアウト性が良好であり、柔軟でかつ強靱なレリーフを与えるものとして、ポリエーテルセグメントをポリアミド鎖に導入した共重合アミド、例えば、末端にアミノ基又はカルボキシル基を有するポリオキシエチレンと、脂肪族ジカルボン酸又はジアミンとから成る構成単位を有する共重合ポリアミド(特公昭57-18173号公報、特公昭57-4871号公報等参照)や、ラクタム又はナイロン塩とポリオキシアルキレングリコールとジカルボン酸とから成るポリエーテルエステルアミド(特開昭58-117537号公報、特開昭60-14232号公報等参照)等が提案されている。

【0006】また、さらに水ウオッシュアウト性を良好にするために、スルホン酸基含有ポリアミドとポリオキシアルキレングリコールとジカルボン酸とから成るポリエーテルエステルアミド(特開昭60-8322号公報、特開昭61-162524号公報等参照)や、塩基性窒素を有するポリアミドとポリオキシアルキレングリコールとジカルボン酸とから成るポリエーテルエステルアミド(特開昭59-221327号公報、特公平2-372号公報等参照)が提案されている。しかしながら、これらのポリアミド共重合体から得られるフレキシ印刷版も耐フレキシインキ性に劣っている。

【0007】これらの問題点に対して、特開平3-206456号公報では、水現像性を有し、しかも柔軟性、耐フレキシインキ性に優れたフレキシ印刷用感光性樹脂組成物として、新規なスルホン酸基含有ポリウレタンをベースポリマーとして含有する感光性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、このスルホン酸基含有ポリウレタン含有感光性樹脂組成物の版は、長時間・高温・多湿の条件で保管すると物性が低下して、印刷すると破損し易くなるということが判ってきたため、この技術に関してさらなる改良が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、スルホン酸基含有ポリウレタンをベースポリマーとする水現像性が良好で耐フレキシインキ性・耐刷性・長時間保管安定性に優れた感光性樹脂組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特開平3-206456号公報で提案された感光性樹脂組成物に耐フレキシソインキ性を有する熱可塑性エラストマー及び界面活性剤を添加することにより本件課題が達成される事を見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、(A) (a) スルホン酸基含有ポリアミドジオールとスルホン酸基含有ポリエステルジオールとから成る群から選ばれた少なくとも一種のジオール、(b) 数平均分子量が400~4,000のジヒドロキシ炭化水素、及び(c) ジイソシアナートから合成されたスルホン酸基含有ポリウレタン、

(B) 熱可塑性ポリマー、(C) 界面活性剤、(D) エチレン性不飽和化合物、(E) 光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物であり、上記(A)成分に対する上記

(B)成分の重量比が10/100~300/100、上記(A)及び(B)成分の合計量に対する上記(C)成分の重量比が0.1/100~10/100、上記

(A)及び(B)成分の合計量に対する上記(D)成分の重量比が5/100~200/100、上記(A)及び(B)成分の合計量に対する上記(E)成分の重量比が0.1/100~30/100の範囲であることを特徴とする印刷版用感光性樹脂組成物である。

【0011】本発明者らは、上記の印刷版用感光性樹脂組成物を用いることにより、高温多湿下での水膨潤後の強度物性が向上するとともに、界面活性剤が水現像性の向上に著しい効果を発揮し、かつ、スルホン酸基含有ポリウレタンと熱可塑性ポリマーとエチレン性不飽和化合物等との相溶性の向上にも効果を発揮することを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の組成物における成分(A)【以下、(A)成分という】の原料成分(a)の一つであるスルホン酸基含有ポリアミドジオールとしては、例えばポリアミド形成単量体

(1)とジカルボン酸又はその誘導体(2)とから合成したポリアミドジカルボン酸とジオール成分(3)として炭素数2~4のアルキレングリコール及び数平均分子量400未満のポリオキシアルキレングリコールの中から選ばれた少なくとも一種のジオールとから合成されたポリアミドジオールを挙げることができる。上記(1)及び(2)で使用するジカルボン酸又はその誘導体の一部又は全部が分子内にスルホン酸基を含有するジカルボン酸又はその誘導体であることが必要である。

【0013】上記(1)のポリアミド形成単量体としては、炭素数6以上のアミノカルボン酸、もしくはラクタム又は炭素数6以上のジカルボン酸とジアミンの等モル塩等、例えばω-アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸、カプロラクタム、ラウロラクタム、ヘキサメチレン

ジアミン-アジピン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-セバシン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸塩、ウンデカメチレンジアミン-アジピン酸塩、ウンデカメチレンジアミン-1,4-シクロヘキサジカルボン酸塩、ウンデカメチレンジアミン-イソフタル酸塩等のジアミン-ジカルボン酸塩を単独又は併用して用いることができる。

【0014】また、原料成分(a)のもう一つであるスルホン酸基含有ポリエステルジオールとしては、例えばジカルボン酸及びその誘導体(2)と、ジオール成分として炭素数2~4のアルキレングリコール及び数平均分子量400未満のポリオキシアルキレングリコールの中から選ばれた少なくとも一種のジオール(3)とから合成されたポリエステルジオールで、ジカルボン酸及びその誘導体(2)の一部又は全部が分子内にスルホン酸基を含有するジカルボン酸及びその誘導体であるものが用いられる。

【0015】(2)の分子内にスルホン酸基を含有するジカルボン酸誘導体としては、例えば2,5-あるいは3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩、2,5-あるいは3,5-ジカルボキシメチルベンゼンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩、2,5-あるいは3,5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩、2,5-あるいは3,5-ジカルボメトキシメチルベンゼンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩、α-スルホコハク酸及びそのアルカリ金属塩、α-スルホコハク酸ジメチルエステル及びそのアルカリ金属塩、β-スルホアジピン酸及びそのアルカリ金属塩、β-スルホアジピン酸ジメチルエステル及びそのアルカリ金属塩等があげられる。

【0016】ジカルボン酸またはその誘導体に含まれるスルホン酸基の数は、ポリマー分子量1,000当り0.05以上が好ましいが、更に好ましくはポリマー分子量1,000当り0.1~2の範囲である。スルホン酸基の数がポリマー分子量1,000当り0.1未満の場合は、親水性が不足する傾向にある。一方、スルホン酸基の数がポリマー分子量1,000当り2を超える場合は、高物性ポリマーの合成が困難となる傾向があり好ましくない。

【0017】本発明の組成物における成分(A)の原料成分(b)としては数平均分子量が400~4,000のジヒドロキシ炭化水素が用いられる。ここで数平均分子量は、無水酢酸とピリジンの混合溶媒を用いる水酸基価定量法により求めることができる。このようなジヒドロキシ炭化水素の具体例としては、オレフィンやジオレフィン等を単独又は共重合するか、又は他のモノマーと共重合して、末端を水酸化したものの、あるいはこのものの二重結合を水添したもの等が挙げられる。例えば、ポリブタジエンジオール、水添ポリブタジエンジオール、ポリイソブレンジオール、水添ポリイソブレンジオ

10

20

30

40

50

ール等である。これらのジヒドロキシ炭化水素類は、一種用いてもよいし、二種以上組み合わせ用いてもよい。

【0018】また、水又は水溶液によるウォッシュアウトを有利にするために、原料成分(b)にポリエチレングリコールを組み合わせ用いることも可能である。但し、その含有量としては、耐フレキシオンキ性を損わない程度にすることが好ましい。一般に、ポリエチレングリコールは、(b)成分の30重量%までの範囲で用いることができる。

【0019】また、鎖延長剤を用いることも可能であり、鎖延長剤としては例えばジオール類(エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ハイドロキノンジエチロールエーテル等)を挙げることができる。ジヒドロキシ炭化水素の数平均分子量が400未満では印刷版として必要な弾性や柔軟性が得られにくいし、4,000を超えると反応点が少なくなり、高分子量化しにくくなる傾向がみられる。好ましいジヒドロキシ炭化水素の数平均分子量は1,000~3,500の範囲である。

【0020】印刷版のゴム弾性及び耐フレキシオンキ性は、ジヒドロキシ炭化水素をソフトセグメントを使用することにより達成される。本発明の組成物における成分(A)の原料成分(a)と原料成分(b)は、(a)/(b)=1/20~2/1の量比で反応させることが好ましく、その量比が2/1より大きいと得られたポリマーは融点が高くなり、成形が困難になったり、柔軟性が失われるために、印刷版用感光性樹脂版材としての使用が難しく、1/20より小さいと得られたポリマーは低強度となり、印刷版用感光性樹脂版材としての使用が難しくなる。従って、好ましい(a)/(b)の量比は1/10~1/1の範囲で選ばれる。

【0021】本発明の組成物における成分(A)の原料成分(c)のジイソシアナート化合物は、遊離型のものであってもよいし、マスクされたものであってもよい。遊離型のジイソシアナート化合物としては、例えば2,4-あるいは2,6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ナフチレン-1,5-ジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ジシクロヘキシルイソシアナート、水添化キシリレンジイソシアナート、水添化ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、m-あるいはp-テトラメチルキシリレンジイソシアナート等が挙げられる。

【0022】また、マスクされたジイソシアナート化合物としては、例えばラクタム、フェノール、低級アルコール等でマスクされた前記ジイソシアナート化合物が挙げられるが、これらの中で特にカプロラクタムでマスクされたジイソシアナート化合物を挙げることができる。

これらのジイソシアナート化合物は、1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】本発明において、(a)成分[スルホン酸基含有ポリアミドジオール又はスルホン酸基含有ポリエステルジオール]の水酸基と(b)成分[ジヒドロキシ炭化水素]の水酸基の合計量に対する、前記(c)成分[ジイソシアナート化合物]のイソシアナート基のモル比(以下、NCO/OH比と称する)が、0.60~1.30になるような割合で、反応させることが好ましい。この反応により、低粘度のポリアミドジオールやポリエステルジオール、ジヒドロキシ炭化水素及びジイソシアナートは急速に高分子量化し、高親水性であり、フレキシ印刷版製造に用いる感光性樹脂組成物のベースポリマーに要求される高機械的強度、高耐熱性、低永久引張歪、低硬度を併せ有し、エチレン性不飽和化合物との相溶性に優れたポリウレタンが得られる。このNCO/OH比が0.60未満では高重合体とならず、高強度のエラストマーが得られ難いし、また、1.30を超えるとウレタン部にジイソシアナートの架橋が多く起こり、目的とする感光性樹脂組成物を均一に混練することが難しくなる傾向が生じる。また、ポリウレタンの機械的特性や感光性樹脂組成物の均一性等の観点から、このNCO/OH比は、0.70~1.10の範囲で選ばれることがさらに好ましい。

【0024】ウレタン化反応は、通常100~270℃の範囲の温度で行なわれる。この温度が100℃未満ではスルホン酸基含有ポリアミドジオールやスルホン酸基含有ポリエステルジオールが溶解しにくいことがあり、また、溶解しても十分に高分子量体となる前に、溶解粘度が高くなってかきまぜがし難くなり、一方、この温度が270℃を超えるとウレタン結合の分解が起こりやすく、重合のコントロールが困難となる上、熱劣化が起こる場合がある。さらに、この反応を円滑に進行させるためには、ジイソシアナート化合物を反応させる前に、ポリアミドジオールやポリエステルジオール中の水分を除去しておくのが望ましい。

【0025】また、このウレタン反応において、溶媒を使用することも可能である。この溶媒は反応原料であるポリアミドジオールやポリエステルジオール、ジヒドロキシ炭化水素、ジイソシアナート化合物を溶解又は分散させることができ、かつ、ジイソシアナート化合物と反応しないものであればよく、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアクリルアミド等の高極性溶媒、芳香族系溶媒、高沸石油系溶媒及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。溶媒は通常、生成ポリウレタン濃度が5~80重量%となるような量で用いられる。

【0026】ウレタン化反応は前記のような溶媒を使用することにより、20~150℃の温度でも容易に行なうことができ、しかも、反応のコントロールが容易とな

る。また、必要に応じてアミン触媒や有機金属触媒等の公知のウレタン化触媒を使用することもできる。このようにして得られたスルホン酸基含有ポリアミドウレタンやスルホン酸基含有ポリエステルウレタンは、末端に水酸基を有するポリアミドジオールやポリエステルジオールとジヒドロキシ炭化水素とが、ジイソシアネート化合物で鎖延長されることにより、高分子量化したエラストマーとなるものである。ポリアミドジオールやポリエステルジオールの混合物を用いた場合は、ポリアミドエステルウレタンが得られる。

【0027】この親水性ポリウレタンにおいては、ポリアミドジオール由来のセグメント及びポリエステルジオール由来のセグメントがハードセグメントとして、ジヒドロキシ炭化水素由来のセグメントがソフトセグメントとしての性質を持つため、ジイソシアネート化合物で鎖延長されることにより、優れた弾性を有する軟質強靱なエラストマーとなり、これをベースポリマーとして用いた後述する感光性樹脂組成物から得られるフレキシ印刷版は、耐フレキシインキ性を有する機械的性質の優れたものとなる。

【0028】本発明の組成物における(A)成分のスルホン酸基含有ポリウレタンの分子量としては、小さすぎると得られるフレキシ印刷版の機械的物性が小さくなり好ましくない。また、この分子量が大きすぎると、均一混練性、水現像性が悪くなり好ましくない。一般的には、数平均分子量として5000~50万、好ましくは、1万~20万のスルホン酸基含有ポリウレタンが用いられる。

【0029】スルホン酸基含有ポリウレタンの安定性を高めるために、各種の耐熱老化防止剤、酸化防止剤等の安定剤を用いることができ、これらは重合の初期、中期、末期のどの段階で添加しても良いし、重合後に添加してもよい。耐熱安定剤としては、例えばN, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシケイ皮酸アミド)、4, 4'-ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)等の各種ヒンダードフェノール類、N, N'-ビス(β-ナフチル)-*p*-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、ポリ(2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン)等の芳香族アミン類、塩化銅、ヨウ化銅等の銅塩、ジラウリルチオジプロピオネート等のイオウ化合物やリン化合物等が挙げられる。

【0030】これらの安定剤は、感光性樹脂組成物において熱重合禁止剤又は遅延剤として作用し、貯蔵安定剤としても役立つ。本発明の組成物における成分(B)

【以下、(B)成分という】の熱可塑性ポリマーとしては耐フレキシインキ性を有することが必要であり、例えばスチレン・ブタジエンブロックコポリマー、スチレン

・イソプレンブロックコポリマー、スチレン・エチレン/ブチレンブロックコポリマー、プロピレン・エチレン/プロピレンブロックコポリマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、エビクロルヒドリンゴム等が使用でき、これらを2種類以上混合して使用することもできる。

【0031】これらの熱可塑性ポリマーの分子量は、小さすぎると物性低下の抑止効果が小さくなり、大きすぎると、均一混練性、水現像性が悪くなるので、適切な分子量を選択することが好ましい。一般的に数平均分子量として1万~100万、好ましくは2万~50万の分子量の熱可塑性ポリマーが選択できる。この(B)成分の重量比が(A)成分に対し10/100未満であると、物性低下を抑える効果が小さくなり好ましくない。また、3.00/100を超えると、水現像性が低下して好ましくない。

【0032】本発明に用いられる(C)界面活性剤〔以下(C)成分という〕としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤を用いることができる。例えば高級脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化オレフィン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、フェニルエーテルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、高級アルコールリン酸エステル塩、アルキルフェノール、高級アルコール、ポリアルキレングリコール、アルキロールアミド、脂肪酸エステル、アルキルアミンエチレンオキシド付加物、アルキルジアミンエチレンオキシド付加物、アルキルアミドエチレンオキシド付加物、アルキルアミンオキシド、高級アルキルアミン塩、高級アルキルアミン・エチレンオキシド付加物、イミダゾリン型カチオン界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、エチレンオキシド付加型アンモニウム塩、アミノ酸型両性界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤等が使用できる。これらの中で相溶性、水現像効果の観点から、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤が好ましく、アニオン界面活性剤が特に好ましい。これらの界面活性剤の添加量は、水現像性、相溶性、インキ溶剤の膨潤性等で適宜決められる。この添加量が少なすぎると、水現像性が悪くなり、多すぎると、相溶性、溶剤膨潤性の面で性能が悪くなる。一般的に(A)成分及び(B)成分の合計量に対し0.1/100~10/100、好ましくは0.2/100~5/100の割合で(C)成分が添加される。

【0033】本発明の感光性樹脂組成物に用いる(D)エチレン性不飽和化合物〔以下(D)成分という〕としては、公知の各種エチレン性不飽和モノマーやエチレン性不飽和プレポリマーを用いることができる。エチレン性不飽和モノマーの具体例としては、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸及びそのエステル類、例えばアルキル、シクロアルキル、ハロゲン化アルキル、アルコキシアルキル、ヒドロキシアルキル、アミノアルキル、テトラヒドロフルフリル、アリル、グリシジル、ベンジル、フェノキシ、アクリレート又はメタクリレート、アルキレングリコールジアクリレート又はメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート又はメタクリレート、グリセリントリアクリレート又はメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート又はメタクリレート等やアクリルアミド、メタクリルアミド及びその誘導体、例えば、アルキル基やヒドロキシアルキル基でN-置換又はN,N-置換したアクリルアミド又はメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド又はメタクリルアミド、N,N-アルキレンビスアクリルアミド又はメタクリルアミド等やアリル化合物、例えばアリルアルコール、アリルイソシアナート等やマレイン酸、フマル酸及びそのエステル類、例えばアルキル、ハロゲン化アルキル、アルコキシアルキルのモノ又はジエステル等や、あるいはその他のビニル化合物、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等を挙げることができる。

【0034】一方、エチレン性不飽和プレポリマーとしては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等にカルボキシル基、水酸基、イソシアナート基等の反応性基を有するエチレン性不飽和化合物を用いて、エチレン性不飽和基を導入したものが用いられる。本発明の感光性樹脂組成物においては、前記(D)成分のエチレン性不飽和化合物は、一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】上記(A)及び(B)成分の合計量に対する上記(D)成分の重量比は、5/100~200/100の範囲で選ばれる。この重量比が5/100未満では活性光線による硬化が不十分となる恐れがあるし、200/100を超えると得られた組成物の室温での形状維持性が十分でなくなる傾向が生じ、好ましくない。本発明の感光性樹脂組成物における光重合開始剤〔以下(E)成分という〕としては、公知の各種のものを用いることができるが、各種の有機カルボニル化合物、特に芳香族カルボニル化合物が好適である。

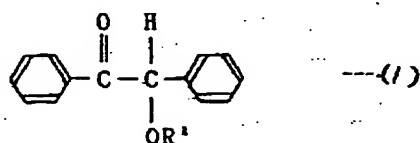
【0036】この様なものの具体例としては、以下の一般式(1)~(3)で示される化合物またはその誘導体が挙げられる。

(1) 下記一般式(1)で示されるベンゾイン、および

その誘導体であり具体的には、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどである。

【0037】

〔化1〕

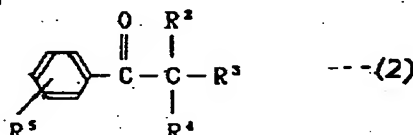


【0038】(式中のR¹は水素原子又はメチル、エチル、イソプロピル、イソブチル等のアルキル基である)

(2) 下記一般式で示されるフェニルケトン類であり、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどである。

【0039】

〔化2〕

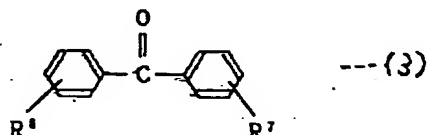


【0040】(式中のR²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、フェニル基、アルキルチオ基、モルフォリノ基等であり、それらは同一であってもよいし、互いに異なってもよい)

(3) 下記一般式で示されるベンゾフェノン及びその誘導体であり、メチル-ベンゾイルベンゾエートなどがある。

【0041】

〔化3〕



【0042】(式中のR⁶及びR⁷は、それぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アミノ基等であり、それらは同一であってもよいし、互いに異なってもよい)

これらの光重合開始剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0043】上記(A)及び(B)成分の合計量に対する上記(E)成分の重量比が0.1/100未満であると、組成物全体の光硬化性が不十分になるし、30/100を超えると光の透過が妨げられて表面のみの光硬化

になり好ましくないもので、この範囲で選ばれる。また、本発明の感光性樹脂組成物には、貯蔵中における暗反応を防ぐために、公知の重合禁止剤又は重合遅延剤を所望に添加することができる。

【0044】本発明の感光性樹脂組成物には、前記各成分以外に、必要に応じて有機、無機充填剤、染料、顔料等が添加することができるし、また得られる版材のシート成形性や印刷版の柔軟性を良好にするために、前記

(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分と均一に相溶し、かつ可塑化効果を示す適当な可塑剤を配合することもできる。

【0045】本発明の感光性樹脂版材は、通常厚さ0.1~1.0mmの感光性樹脂層を有するものである。この感光性樹脂版材を作成するには、例えば、前記の感光性樹脂組成物を構成する各成分を、水または有機溶剤に溶解し、十分に混合して均質な溶液とした後、支持体上に均一に一定厚さに流し留め、溶剤を蒸発除去して、該支持体上に、厚さ0.1~1.0mmの感光層を形成する方法を用いることができるし、あるいは感光性樹脂組成物の溶剤を留去したものを、支持体上にプレス成形等により加熱加圧して感光層を形成する方法も用いることができる。さらに、感光性樹脂組成物を構成する各成分をニーダー、パンバリミキサー等で十分に混合したものを支持体上にプレス成形して感光層を形成する方法や、その他キャスト成形、押し出し成形等により感光層を形成する方法等も用いることができる。

【0046】また、シート成形された感光層は支持体上で直接成形して成形と同時に接着することもできるし、シート成形された感光層を接着剤を用いて支持体上に接着しても良く、さらには感光層のみのシートを版材として用いることができる。このような支持体を用いない場合には、例えば、特公昭45-23615号公報に示される方法により印刷版を作成することができる。支持体上に感光層を設けた版材を作成する場合、支持体と感光層との間には接着層以外にアンチハレーション層を設けることも有利である。このような支持体としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、セルローストリアセテート、ポリカーボネート等のプラスチックシートや、合成ゴムシート、金属シート、合成紙又はこれらの複合材等を用いることができる。

【0047】感光性樹脂版材の形状については特に制限はなく、シート状はもちろん、スリーブ状に成形しても用いることもできるし、スリーブ状の支持体表面に感光層を形成させても良い。この場合感光層は厚さ0.1~1.0mmの範囲に成形される。露光に用いられる活性光線源としては高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ等が用いられる。

【0048】また、未硬化樹脂の現像液としては、例えば水、アルカリ水溶液、界面活性剤水溶液等が用いられ

る。

【0049】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。この実施例で用いられる水現像性測定法、感光性樹脂凸版製造法、膨潤率測定法及び引張強度測定法については以下の通りである。

①水現像性測定法：各実施例で得られた感光性樹脂組成物を、厚さ100 μ mのポリエステルフィルム及び予め接着剤を塗布しておいた厚さ100 μ mのポリエステルフィルムで挟み、厚さ2.0mmのスペーサーを用いて熱プレスした。このようにして接着剤を介して厚さ100 μ mのポリエステルフィルム上に2.0mmの感光性樹脂層を有する感光性樹脂版材を作成する。

【0050】次に得られた版材を200 μ m径のナイロンブラシを装着した市販の平型現像機(JOW A3-P型：日本電子精機製)を用いて、温水にW-1及びW-6(APR用ウオッシュアウト剤：旭化成製)を各々2重量%溶解して得た40℃の現像液で厚さ1mmを現像するのに要した時間：T(分)を求める。ここで水現像速度=T(分/mm)とする。

【0051】②感光性樹脂凸版製造法：前記水現像性測定法で得た感光性樹脂版材の上に、文字や図柄から成るネガフィルムを密着させ、紫外線蛍光灯でまずポリエステルフィルム側から波長370nmでの露光量1000mj/cm²、次にネガフィルム側から露光量6000mj/cm²を照射した後、ネガフィルムを除く。次に前述の水現像性測定法と同じ装置及び条件でT分現像して未露光部を除去した後、乾燥及び後露光して感光性樹脂凸版を作成する。

【0052】③膨潤率測定法：各実施例で得られた感光性樹脂組成物を2枚の厚さ100 μ mのポリエステルフィルム間に挟み、厚さ調整用のスペーサーを用いて熱プレスすることで、厚さ100 μ mのポリエステルフィルムに挟まれた厚さ1mmの感光性樹脂版材を作成する。次にこの樹脂版材を紫外線蛍光灯を用い、露光量3600mj/cm²を照射した後、版材の両側からポリエステルフィルムを剥がして性能測定用の感光性樹脂硬化版材を得る。

【0053】得られた硬化版材を縦50mm×横10mmのサンプルを作成し、膨潤率測定用試験片とする。硬化版材の水中及びイソプロピルアルコール(IPA)中の膨潤率は下記の方法で測定する。浸漬前の試験片の重量W₀を測定する。次に水中に20℃で24時間浸漬し、取り出した後、表面の水滴をふき取ってから試験片の重量W₁を測定する。水膨潤率=X、(%)は以下のように計算して得る。

【0054】

$$X_1 (\%) = \frac{W_{13} - W_{11}}{W_{11}} \times 100$$

上記の方法で水の代わりにIPAを用いて、IPA膨潤率 $=X_1 (\%)$ を得る。

【0055】④引張強度測定法：前記膨潤率測定法で得た感光性樹脂硬化版材を用いて測定部分が縦3.0mm×横3mmのサンプルを作成し、引張強度測定用試験片とする。引張強度は引張試験機(AUTOGRAPH AG-A型：島津製作所製)を用いて、20℃において前記試験片を500mm/min.の引張スピードで破壊するまで引張して、引張破壊強度 $=TS_1 (kg/cm^2)$ 及び引張破壊伸び $=E_1 (\%)$ を得る。

【0056】又縦3.0mm×横3mmのサンプルを50℃・湿度80%雰囲気中で7日保管し、取り出した後、引張強度測定用試験片とする。前記と同じ装置及び条件で引張強度を測定して、多湿経時後の引張破壊強度 $=TS_2 (kg/cm^2)$ 及び引張破壊伸び $=E_2 (\%)$ を得る。

【0057】

【実施例1】まず感光性樹脂組成物の主成分の一つであるスルホン酸基含有ポリウレタンの製造方法を説明し、次に感光性樹脂組成物の製造方法について説明する。

(1)スルホン酸基含有ポリエステルジオールの合成
かきまぜ機、窒素導入口及び流出管を取り付けた1,000mlセパラブルフラスコに、スルホイソフタル酸ナトリウムジメチルエステル296g、エチレングリコール310g、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシナマミド) [IRGANOX1098：チバガイギー製] 0.43g、酢酸亜鉛0.43gを仕込み、窒素雰囲気中において、200℃で5時間反応させた後、減圧下で未反応のエチレングリコールを留去して末端に水酸基を有する淡黄色のスルホン酸基含有ポリエステルジオールを得た。このものの数平均分子量は水酸基価の測定より492であった。

【0058】(2)スルホン酸基含有ポリウレタンの合成

かきまぜ機、窒素導入口及び流出管を取り付けた3,000mlセパラブルフラスコに上記工程(1)で得たスルホン酸基含有ポリエステルジオール39.9g、数平均分子量2,439で両末端に水酸基を有するポリイソプレンジオール[出光石油化学製]377.7g、オクチル化ジフェニルアミン[NOCRACAD：大内新興化学製]1.4gを仕込んだ後、ジメチルアセトアミド1000gと2-クロロトルエン1000gを加えて110℃で均一溶液とした。

【0059】次にジブチルチンジラウレート0.11gとスタナウスオクトエート0.34gを添加し、更にキシリレンジイソシアナート43.1gを滴下しながら110℃で3時間反応させた後、ジメチルアセトアミドと

14

2-クロロトルエンを減圧留去して均一透明なスルホン酸基含有ポリウレタンを得た。

(3)感光性樹脂組成物の作成

上記工程(2)で得たスルホン酸基含有ポリウレタン49.5gを窒素雰囲気下、150℃で加圧ニーダーを用いて、スチレン・イソプレnbロックコポリマー[カリフックスTR1107：シェル化学製]20g

{(B)成分/(A)成分(重量比)=40.4/100}、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム2g

{(C)成分/(A)+(B)成分(重量比)=2.9/100}、ポリブタジエンジアクリレート[BAC-45：大阪有機化学製]5g、脂肪族ジアクリレート

[C-2000：サートマー製]1g、ジオクチルフマレート2g {以上(D)成分/(A)+(B)成分(重量比)=11.5/100}、2,2-ジメトキシフェニルアセトフェノン2g {(E)成分/(A)+(B)成分(重量比)=2.9/100}、マレイン化変性ポリブタジエン[ME-1000-80：日本石油化学製]10g、N-エチルトルエンスルホンアミド7.5g、2,2-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.1gと混練して均一透明な感光性樹脂組成物を得た。

【0060】次に得られた感光性樹脂組成物を用いて、②感光性樹脂凸版製造法により版再現性の良好な感光性樹脂凸版を作成し、フレキソ輪転機で、水性インキを使い紙の上に印刷したところインキによる膨潤もなく画像の太りも少ないシャープな印刷物が得られた。尚このインキ溶剤の主成分は水：イソプロピルアルコール=8：2の混合成分であった。又この感光性樹脂凸版を25℃・80%で30日保管後、印刷しても感光性樹脂凸版画像部の欠けはなかった。

【0061】同様に、①水現像性測定法により水現像速度を、③膨潤率測定法により水膨潤率及びIPA膨潤率を、④引張強度測定法により引張破壊強度及び多湿経時後の引張破壊強度を得て、その結果を表1に示した。

【0062】

【比較例1】実施例1の工程(3)において、スチレン・イソプレnbロックコポリマー、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムを抜いた組成を混練して同様に感光性樹脂組成物を得た。次に得られた感光性樹脂組成物を用いて、②感光性樹脂凸版製造法により版再現性の良好な感光性樹脂凸版を作成し、フレキソ輪転機で実施例1と同様に印刷したところインキによる膨潤もなく画像の太りも少ないシャープな印刷物が得られた。又この感光性樹脂凸版を25℃・80%で30日保管後、印刷したところ印刷物はインキの乗り、インキの転移性も良好であったが、1万部印刷すると、感光性樹脂凸版画像部の一部が欠けて印刷できなくなった。

【0063】同様に、①水現像性測定法により水現像速度を、③膨潤率測定法により水膨潤率及びIPA膨潤率

を、④引張強伸度測定法により引張破壊強伸度及び多湿経時後の引張破壊強伸度を得て、その結果を表1に示した。これから判るように、多湿経時後の機械物性が小さく、そのために欠けたものと推定された。

【0064】

【比較例2】実施例1の工程(3)においてラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムを抜いた組成を混練して同様に感光性樹脂組成物を得た。次に得られた感光性樹脂組成物を用いて、②感光性樹脂凸版製造法により感光性樹脂凸版を作成したが、現像に実施例1に比べ約10倍かかった。さらにハイライト部の周辺に欠けが観察され版再現性の良好なものは得られなかった。

【0065】同様に、①水現像性測定法により水現像速度を、③膨潤率測定法により水膨潤率及びIPA膨潤率を、④引張強伸度測定法により引張破壊強伸度及び多湿経時後の引張破壊強伸度を得て、その結果を表1に示した。

【0066】

【実施例2】実施例1の工程(3)でラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの代わりにラウリル硫酸ナトリウムを用いて混練して均一透明な感光性樹脂組成物を得た。次に得られた感光性樹脂組成物を用いて、②感光性樹脂凸版製造法により版再現性の良好な感光性樹脂凸版を作成し、フレキシ輪転機で実施例1と同様に印刷したところインキによる膨潤もなく画像の太りも少ないシャープな印刷物が得られた。又この感光性樹脂凸版を25℃・80%で30日保管後、印刷しても良好で2万部印刷しても感光性樹脂凸版画像部の欠けはなかった。

【0067】同様に、①水現像性測定法により水現像速度を、③膨潤率測定法により水膨潤率及びIPA膨潤率を、④引張強伸度測定法により引張破壊強伸度及び多湿経時後の引張破壊強伸度を得て、その結果を表1に示した。

【0068】

【実施例3】実施例1の工程(3)で、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの代わりに α -オレフィンスルホン酸ナトリウムを用いて混練し、均一透明な感光性樹脂組成物を得た。次に得られた感光性樹脂組成物を用いて、②感光性樹脂凸版製造法により版再現性の良好な感光性樹脂凸版を作成し、フレキシ輪転機で実施例1と同様に印刷したところインキによる膨潤もなく画像の太りも少ないシャープな印刷物が得られた。又この感光性樹脂凸版を25℃・80%で30日保管後、印刷しても良好で2万部印刷しても感光性樹脂凸版画像部の欠けはなかった。

【0069】同様に、①水現像性測定法により水現像速度を、③膨潤率測定法により水膨潤率及びIPA膨潤率を、④引張強伸度測定法により引張破壊強伸度及び多湿経時後の引張破壊強伸度を得て、その結果を表1に示した。

【0070】

【実施例4】実施例1の工程(3)で、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの含有量を半分に混練し、均一透明な感光性樹脂組成物を得た。次に得られた感光性樹脂組成物を用いて、②感光性樹脂凸版製造法により版再現性の良好な感光性樹脂凸版を作成し、フレキシ輪転機で実施例1と同様に印刷したところインキによる膨潤もなく画像の太りも少ないシャープな印刷物が得られた。又この感光性樹脂凸版を25℃・80%で30日保管後、印刷しても良好で2万部印刷しても感光性樹脂凸版画像部の欠けはなかった。

【0071】同様に、①水現像性測定法により水現像速度を、③膨潤率測定法により水膨潤率及びIPA膨潤率を、④引張強伸度測定法により引張破壊強伸度及び多湿経時後の引張破壊強伸度を得て、その結果を表1に示した。

【0072】

【実施例5】実施例1の工程(2)で得たスルホン酸基含有ポリウレタン29.5gを窒素雰囲気下、15.0℃で加圧ニーダーを用いて、スチレン・イソプレンプロックコポリマー[カリフリックスTR1107:シエル化学製]20g、熱可塑性ポリウレタン樹脂[エラストランET680:武田パーディッシェウレタン]20g(以上(B)成分/(A)成分(重量比)=136/100)、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム2g、(C)成分/(A)+(B)成分(重量比)=2.9/100)メタクリレート変性ポリブタジエン[MM-1000-80:日本石油化学製]10g、ポリブタジエンジアクリレート[BAC-45:大阪有機化学製]3g、フェノキシエチルメタクリレート3.6g、ジオクチルフマレート2.7g、ラウリルマレイミド2.5g(以上(D)成分/(A)+(B)成分(重量比)=31.4/100)、2,2'-ジメトキシフェニルアセトフェノン1.8g(E)成分/(A)+(B)重量比=2.6/100)、ポリスチレンオリゴマー[ピコラスティックA5:理化ハーキュレス製]8g、液状ポリブタジエン[B-2000:日本石油化学製]4.5g、2,2-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.1gと混練して均一透明な感光性樹脂組成物を得た。

【0073】次に得られた感光性樹脂組成物を用いて、②感光性樹脂凸版製造法により版再現性の良好な感光性樹脂凸版を作成し、フレキシ輪転機で実施例1と同様に印刷したところインキによる膨潤もなく画像の太りも少ないシャープな印刷物が得られた。又この感光性樹脂凸版を25℃・80%で30日保管後、印刷しても良好で2万部印刷しても感光性樹脂凸版画像部の欠けはなかった。

【0074】同様に、①水現像性測定法により水現像速度を、③膨潤率測定法により水膨潤率及びIPA膨潤率を、④引張強伸度測定法により引張破壊強伸度及び多湿

経時後の引張破壊強伸度を得て、その結果を表1に示した。
* 【0075】
* 【表1】

実験番号	水現像速度 (分/部)	膨潤率 (%)	引張破壊強度 引張破壊伸度 (kg/cm ²)/(%)	多湿経時後の 引張破壊強伸度 (kg/cm ²)/(%)
	T	X_w / X_i	TS_s / E_s	TS_w / E_s
実施例1	3.9	2.9/6.9	55/315	30/380
実施例2	8.1	2.5/6.5	60/285	34/312
実施例3	4.1	2.0/6.1	58/322	31/353
実施例4	7.5	2.0/6.1	64/265	40/391
実施例5	6.8	1.5/3.5	52/245	45/285
比較例1	10.0	4.5/8.5	48/259	12/150
比較例2	38.0	1.7/8.2	72/305	50/393

【0076】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は熱可塑性エラストマー及び界面活性剤を含有する事により、長時間※

※・高温多湿な条件で保管後、印刷しても欠けを生じることがなく、しかも水現像性にも優れたものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
G03F 7/035

識別記号

FI
G03F 7/035